

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-191710

(P2000-191710A)

(43)公開日 平成12年7月11日(2000.7.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 2/48		C 0 8 F 2/48	4 J 0 1 1
220/26		220/26	4 J 0 3 8
230/08		230/08	4 J 0 3 9
C 0 9 D 11/10		C 0 9 D 11/10	4 J 1 0 0
143/04		143/04	
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)			

(21)出願番号 特願平10-371762

(22)出願日 平成10年12月28日(1998.12.28)

(71)出願人 000168414

荒川化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号

(72)発明者 今井 敏之

大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学
工業株式会社研究所内

(72)発明者 長野 哲

大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学
工業株式会社研究所内

(72)発明者 合田 秀樹

大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学
工業株式会社研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 従来の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなるハードコート剤に比べて、耐傷つき性、ガラスとの密着性に優れ、しかも貯蔵安定性のよい活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 水酸基含有(メタ)アクリルモノマー

(a1)および/または水酸基含有(メタ)アクリルオリゴマー(a2)と、テトラアルコキシシラン化合物またはその部分加水分解縮合物を含むアルコキシシラン化合物(b)とのエステル交換反応により、前記(b)成分のアルコキシ基の1~50%をエステル交換反応させて得られる反応生成物(A)を含む硬化性成分、ならびに当該硬化性成分100重量部に対し光ラジカル開始剤0~15重量部を含有してなる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水酸基含有（メタ）アクリルモノマー（a1）および／または水酸基含有（メタ）アクリルオリゴマー（a2）と、テトラアルコキシシラン化合物またはその部分加水分解縮合物を含むアルコキシシラン化合物（b）とのエステル交換反応により、前記（b）成分のアルコキシ基の 1～50% をエステル交換反応させて得られる反応生成物（A）を含む硬化性成分、なら

びに当該硬化性成分 100 重量部に対し光ラジカル開始剤 0～15 重量部を含有してなる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 さらに、光カチオン重合開始剤を含有してなる請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線、電子線などの活性エネルギー線により硬化する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関する。本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、たとえば、紙、ガラス、各種プラスチックフィルム用のオーバーコート剤、印刷インキ、木工塗料等の各種用途に適用できる。特に、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物はプラスチック等のハードコート剤として有用である。

【0002】

【従来の技術】活性エネルギー線硬化性樹脂を用いたハードコート剤は非常に高硬度であり、プラスチックの傷つき防止などのさまざまな用途で使用されている。しかしながら、従来の製品は多官能アクリルモノマーや、多官能アクリルオリゴマーなどの 100% 有機物で設計されているため、耐傷つき性が十分とは言えず、更なる高硬度化が要求されている。

【0003】耐傷つき性改善のため、例えばアルミナ等の無機物を分散させることで、より高い傷つき性を得る方法も検討されている。しかし、アルミナ等の無機物の分散が難しく、かつ貯蔵時にアルミナが沈降するという問題がある。

【0004】また、通常の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物はガラス基材にコーティングする場合、ガラスと化学的な結合を持たないため密着性が得にくいという問題点も有する。

【0005】これらの欠点を解決するため、近年、ラジカル重合性シランカップリング剤をモノマー成分として含むコーティング剤が開発されているが、これらはシランカップリング剤が高価であるため、高い材料コストが必要である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記実情に鑑み、従来の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなるハードコート剤に比べて、耐傷つき性、ガラスとの密

着性に優れ、しかも貯蔵安定性のよい活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、以下に示す方法により得られる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、前記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち本発明は、水酸基含有（メタ）アクリルモノマー（a1）および／または水酸基含有（メタ）アクリルオリゴマー（a2）と、テトラアルコキシシラン化合物またはその部分加水分解縮合物を含むアルコキシシラン化合物（b）とのエステル交換反応により、前記（b）成分のアルコキシ基の 1～50% をエステル交換反応させて得られる反応生成物（A）を含む硬化性成分、ならびに当該硬化性成分 100 重量部に対し光ラジカル開始剤 0～15 重量部を含有してなる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物；さらには、光カチオン重合開始剤を含有してなる前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の反応生成物（A）は、水酸基含有（メタ）アクリルモノマー（a1）および／または水酸基含有（メタ）アクリルオリゴマー（a2）と、アルコキシシラン化合物またはその部分縮合物を含むアルコキシシラン化合物（b）とのエステル交換により得られる。

【0010】水酸基含有（メタ）アクリルモノマー（a1）としては、例えば 2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類、前記ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類などの ϵ -カプロラクトン縮合物、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシフェノキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートなどがあげられる。これらはそれぞれを単独で、または組み合わせて使用できる。

【0011】水酸基含有（メタ）アクリルオリゴマー（a2）としては、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸等との反応により得られるエポキシ（メタ）アクリレート、オリゴマー中に水酸基を有するように反応させて得られるポリエステル（メタ）アクリレートやポリウレタン（メタ）アクリレートなどがあげられる。これらはそれぞれを単独で、または組み合わせて使用できる。

【0012】アルコキシシラン化合物（b）としては、テトラアルコキシシラン化合物またはその縮合物を使用する。かかるテトラアルコキシシラン化合物等は、塗膜

10

20

30

40

50

中で架橋密度を上げ、高い皮膜硬度を得る上で好ましい。かかるテトラアルコキシシラン化合物等としては、一般的にゾル-ゲル法に用いられているものを使用できる。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類やこれらの部分縮合物等があげられる。これらのなかでも、特に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランおよびこれらの2〜10量体の部分加水分解縮合物が好ましい。これらはそれぞれを単独で、また

は組み合わせて使用できる。
【0013】また、本発明ではアルコキシシラン化合物(b)として、前記テトラアルコキシシラン等に加えて、下記にあげるトリアルコキシシラン類やジアルコキシシラン類を種々の目的で、併用することもできる。ただし、トリアルコキシシラン類等は、アルコキシシラン化合物(b)中の、30重量%以下の範囲である。トリアルコキシシラン類等の割合が多くなると、ゾル-ゲル硬化が不十分となり十分な耐傷つき性が得られ難い。

【0014】トリアルコキシシラン類の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン等およびこれらの部分縮合物等があげられ、ジアルコキシシラン類としてはジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシランおよびこれらの部分縮合物等があげられる。

【0015】また、反応生成物(A)は、前記(a1)成分および/または(a2)成分と、(b)成分とをエステル交換反応させて製造するが、当該エステル交換反応は、(b)成分のアルコキシシランの1〜50%がエステル交換反応されるように反応を調整して行う。すなわち、反応生成物(A)中には、(b)成分のアルコキシシランのエステル交換率を前記範囲とすることにより、加水分解、縮合反応が可能なアルコキシシラン基を(a1)成分および/または(a2)成分に導入したエステル交換化合物が含まれており、かかるエステル交換化合物により本発明の目的が達成される。(b)成分のアルコキシシランのエステル交換率が50%より高くなると、

エステル交換したシリル基に隣接したアルコキシシラン基の縮合反応が阻害され、十分な硬度が得られない。こうした点を考慮すれば、エステル交換率は、35%以下とするのが好ましい。一方、エステル交換率が1%より低いと、本発明の効果は発揮されず、塗膜白化する場合が多くなる。こうした点を考慮すれば、エステル交換率は、5%以上とするのが好ましい。

【0016】かかる反応生成物(A)中のエステル交換化合物は、(a1)成分および/または(a2)成分に由来する(メタ)アクリロイル基の作用によって活性エネルギー線により硬化するとともに、(b)成分に由来するアルコキシシラン基はゾル-ゲル反応によって、加水分解・縮合し、Si-O-Si結合が形成されシリカ成分を生じる。なお、ゾル-ゲル硬化過程において、使用する(b)成分のアルコキシシラン基がメトキシ基の場合、特に触媒は必要ではないが、硬化促進の必要がある場合や、アルコキシ基が炭素数が2以上で場合にはゾル-ゲル硬化触媒を使用するのが好ましい。ゾル-ゲル硬化触媒とは一般に酸又は塩基性触媒であって、その種類・量は特に限定されないが、p-トルエンスルホン酸・メタンスルホン酸・酢酸・蟻酸などの有機酸又はトリエチルアミン・トリメチルアミンなどの3級有機アミンを、(b)成分のアルコキシシラン基(アルコキシシラン基を1モルとして)に対し、10⁻⁴〜1モル%程度使用するのが好ましい。また、同時に水をアルコキシシラン基(アルコキシシラン基を1モルとして)に対して10〜200モル%使用するとアルコキシシラン基の加水分解が促進され、硬化が早くなる。

【0017】かかる反応生成物(A)の製造は、たとえば、前記各成分を仕込み、加熱して生成するアルコールを留去しながらエステル交換反応を行なう。反応温度は70〜150℃程度、好ましくは80〜110℃であり、全反応時間は2〜12時間程度である。なお、(a1)成分および/または(a2)成分と、(b)成分とのエステル交換率の調整は、通常、エステル交換反応により生成するアルコール量から理論的に算出される。

【0018】また、上記のエステル交換反応に際しては、反応促進のために錫シオクタンエートなどの従来公知のエステルと水酸基のエステル交換触媒を使用することができる。たとえば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、砒素、セリウム、硼素、カドミウム、マンガンのような金属や、これら酸化物、有機酸塩、ハロゲン化合物、アルコキシド等があげられる。これらのなかでも、特に有機錫や有機酸錫が好ましく、具体的には、ジブチル錫ジラウレートや錫ジシオクタンエート、ジブチル錫オキサライドなどがあげられる。このような触媒は2種類以上を併用してもよい。

【0019】また、反応に際し（a1）成分および／または（a2）成分の重合を防止するため、フェノチアジンなどの重合防止剤を反応系に対して10～5000ppm、好ましくは50～2000ppm使用したり、エアバブリングを行うこともできる。

【0020】前記各成分の使用割合は、（b）成分のアルコキシ基のエステル交換率が前記範囲に調整できる範囲であれば特に制限されず、（a1）成分および／または（a2）成分、あるいは（b）成分を過剰に使用してもよい。通常、（a1）成分および／または（a2）成分の水酸基の合計と、（b）成分のアルコキシ基の当量比（（a1）+（a2）：（b））が、10：1～1：50程度となる範囲で使用するのが好ましい。

【0021】なお、反応生成物（A）中において、未反応のまま残存する（a1）成分および／または（a2）成分や（b）成分は、硬化性成分となる。すなわち、未反応の（a1）成分および／または（a2）成分は（メタ）アクリロイル基の作用により硬化し、一方、未反応の（b）成分は、ゾルゲル反応により、加水分解・縮合し、エステル交換化合物中のアルコキシシリル基等とも、Si-O-Si結合を形成してシリカ成分を生じる。

【0022】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化性成分である反応生成物（A）は、前記の通り未反応の（a1）成分、（a2）成分や（b）成分を含んでもよいが、必要に応じて、さらに反応性希釈剤を加えてもよい。反応性希釈剤としては、たとえば、トリブロビレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAポリ（繰返し数1～4程度）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノまたはポリ（繰返し単位1～3程度）エトキシトリアクリレート、ペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレートなど（メタ）アクリル系モノマー；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アミルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、プロベニルエーテルプロビレンカーボネート、アミノプロピルビニルエーテル、2-ジエチルアミノエチルビニルエーテル、シクロヘキサレンジメタノールモノビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサレンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサ

レンジメタノールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレンジビニルエーテル、ポリテトラエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテルなどのビニルエーテル基含有化合物等があげられる。また、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリ（メタ）エステルアクリレート等の（メタ）アクリル系オリゴマーを加えることもできる。

【0023】これら硬化性成分からなる本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、活性エネルギー線として電子線等により当該樹脂組成物を硬化させる場合には光ラジカル開始剤は不要であるが、紫外線による当該樹脂組成物を硬化させる場合には、当該硬化性成分100重量部に対し、通常、光ラジカル開始剤を15重量部以下の割合で使用する。好ましくは1～15重量部程度を使用する。光ラジカル開始剤としては、ダロキュア1173、イルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア907（いずれも、商品名、チバスペシャルティケミカルズ社製）、ベンゾフェノン等の各種公知のものを使用できる。

【0024】さらに、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、光カチオン重合開始剤を加えることができる。光カチオン重合開始剤の使用量は当該硬化性成分100重量部に対し、10重量部以下の割合で使用する。好ましくは1～5重量部程度を使用する。光カチオン重合開始剤としては、活性エネルギー線の照射により酸を発生する化合物であるスルホニウム塩、ヨードニウム塩、メタロセン化合物、ベンゾイントシレート等があげられる。市販品としては、たとえばサイラキュアUV1-6970、同UVI-6974、同UVI-6990（以上、いずれも米国ユニオンカーバイド社製）、イルガキュア264（チバスペシャルティケミカルズ社製）、CIT-1682（日本曹達社製）などがあげられる。

【0025】また、光カチオン重合開始剤を使用する場合には、硬化性成分としてエポキシ基含有化合物、オキセタン基含有化合物を含有しても良い。エポキシ基含有化合物の具体例としては、たとえばビスフェノールAジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1，6-ヘキサレンジグリシジルエーテルなどがあげられる。オキセタン基含有化合物の具体例としては、たとえば1，4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼンなどがあげられる。

【0026】さらに、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、上記以外の各種添加剤、たとえば、重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、レベリング剤、顔料、ケイ素化

合物等を本発明の目的を逸脱しない範囲で目的に応じて含有してもよい。また、塗料の粘度が高い場合は有機溶剤で希釈もよい。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、従来の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に比べて、耐傷つき性、ガラスとの密着性に優れている。また、無機成分を含んでいるにも拘わらず貯蔵安定性がよく、しかもシランカップリング剤を使用していないため安価でもある。さらに、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、酸素の影響を受けず、ラジカル重合のみの組成物に比べ表面硬化性が優れている。

【0028】

【実施例】以下に、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお以下「部」及び「%」は、特記しない限りいずれも重量基準である。

【0029】合成例1

攪拌機、温度計、分縮器、エアーバブリング装置および還流冷却器を備えたフラスコに、ペンタエリスリトールトリアクリレート（大阪有機化学工業社製ビスコート#300）389.2部、テトラメトキシシランの部分縮合物（多摩化学工業社製MS-51）110.8部、フェノチアジン0.5部、錫ジオクタノエート0.8部を仕込み100℃に昇温した。4時間保温後、メタノールの留去量が20.7g（メトキシ基の28%がエステル交換した量に相当）に達したので冷却し、反応生成物1を530.1部得た。

【0030】合成例2

実施例1のペンタエリスリトールトリアクリレートを2-ヒドロキシエチルアクリレートのε-カプロラクトン付加物（ダイセル化学工業社製ブラクセルFA-1）3*

*45.0部に、テトラメトキシシランの部分縮合物を355.5部にかえた以外はそのままに反応を行なった。3時間保温後、メタノールの留去量が28.5g（メトキシ基の12%がエステル交換した量に相当）に達したので冷却し、反応生成物2を672.0部得た。

【0031】実施例1～3および比較例1～2

合成例1、2で得た反応生成物1、2を表1に示す割合で配合し塗料化した。得られた塗料について以下の試験を行った。結果を表1に示す。

【0032】（硬化性）各塗料をポリエチレンテレフタレートフィルム上にバーコーター#2で塗布し、80℃の循環乾燥機中で1分間乾燥し、その後、高圧水銀灯80W/cm（1灯）、照射距離10cm、ベルトスピード20m/minの条件で照射した。1回の照射で26mJ/cm²の照射量である。塗膜を爪で擦っても傷がつかなくなるまでの照射回数を測定した。

【0033】（耐傷つき性）上記硬化性試験の高圧水銀灯を5回照射（130mJ/cm²）した塗膜をスチールウールで擦り、外観を観察し、以下の基準で評価した。

○：変化無し。△：細かいキズ有り。×：大きなキズ有り。

【0034】（ガラスとの密着性）上記硬化性試験で使用する基材をポリエチレンテレフタレートフィルムからガラス板に変更した以外は上記条件（5回照射）で塗布、硬化しJIS K 5400に記載された方法で碇盤目ゼロハンテープ剥離試験を行なった。

【0035】（貯蔵安定性）塗料化1週間後の塗料の外観を観察した。

【0036】

【表1】

組成物	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
硬化反応生成物1	100	—	100	—	—
硬化反応生成物2	—	50	—	—	—
PET3A	—	50	—	100	100
開始剤	5	5	5	5	5
光ラジカル型	3	3	—	—	—
光カチオン型	—	—	—	—	3
アルミナ	—	—	—	—	—
アセトン	100	100	100	100	100
硬化性	1パス	1パス	2パス	2パス	2パス
耐傷つき性	○	○	△	×	○
密着性	50/100	80/100	60/100	0/100	0/100
貯蔵安定性	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	アルミナが沈降

【0037】表1中、PET3A：ペンタエリスリトールトリアクリレート、光ラジカル開始剤：チバスベシャルティケミカルズ社製イルガキュア184、光カチオン

開始剤：ローヌブーラン社製SILCOLEASE UV CATA200を示す。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 AC04 CA01 C802 CC10 DA02
QA03 QA17 QA23 QA34 QA43
QB02 QB03 QB14 QB19 QB24
SA22 SA83 SA85 SA87 UA01
VA01 WA02
4J038 FA06Z FA122 FA142 FA16Z
FA211 FA251 FA252 FA26Z
FA282 GA15 KA03 MA07
MA09 PA11 PC03 PC08 PC10
4J039 AD20 AD21 AD22 AE11 BC57
BE12 BE27 CA04 GA01
4J100 AL08P AL08Q AL09P AL63P
BA03P BA08P BA75H BA75Q
BA77Q BC43P BC68P CA04
DA48 FA03 HA19 HA61 HC27
HC45 HC71 JA01